

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-034649

(43)Date of publication of application : 12.02.1993

(51)Int.CI.

G02C 7/10

C08F220/28

G02B 5/23

(21)Application number : 03-191675

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 31.07.1991

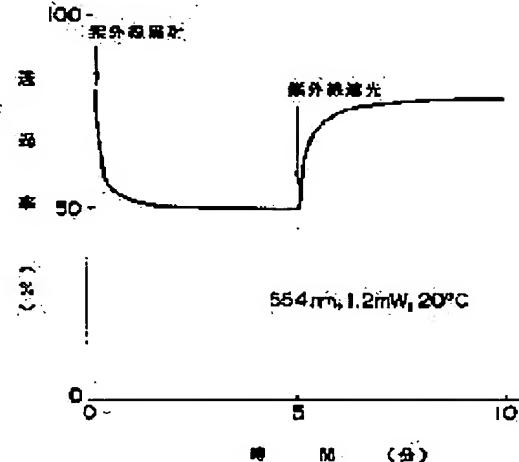
(72)Inventor : KADOWAKI SHINICHIRO

## (54) MANUFACTURE OF PHOTO CHROMIC PLASTIC LENS

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To have a sufficient photo chromic property, to satisfy the characteristics as the lens (the first object), and to offer the lens of higher surface hardness and superior to wear resistance (the second object).

**CONSTITUTION:** The first object is attained by polymerizing a monomer mixture consisting essentially of (a)-(d) components under the polymerization condition not including a peroxide polymerization initiator. (a): a methylacryl monomer selected from monofunctional methacrylic acid ester and polyfunctional methacrylic acid ester, (b): a hydrophilic monomer selected from (meth)acrylic acid and a hydroxy group containing (meth) acrylic acid ester, (c): a polyfunctional cross-linking monomer, (d): an effective quantity of photo chromic dye. The second object is attained by further including the process that it is conducted a plasma treatment for the plastic lens, being applied a coating compound consisting essentially of (e) and (f) components, being hardened and formed a hardened film. (e): an organic silicon compound having a silanol group and an epoxy group, and (f): colloidal silica.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3073556

[Date of registration] 02.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-34649

(43) 公開日 平成5年(1993)2月12日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G02C 7/10		8807-2K		
C08F220/28	MML	7242-4J		
G02B 5/23		7724-2K		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全9頁)

(21) 出願番号 特願平3-191675

(22) 出願日 平成3年(1991)7月31日

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 門脇 健一郎

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

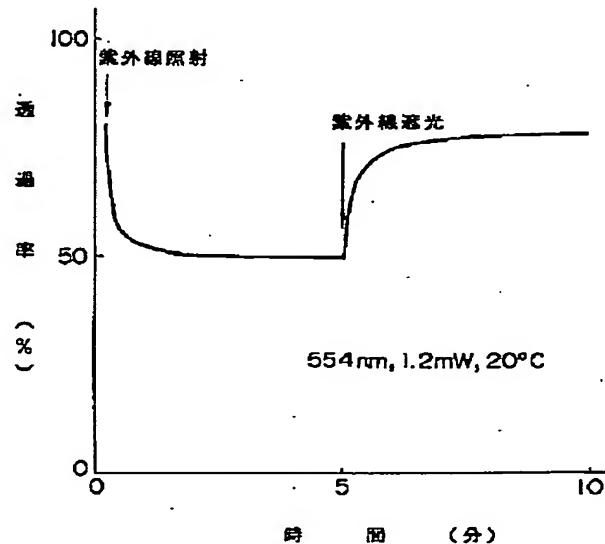
(74) 代理人 弁理士 中村 静男

(54) 【発明の名称】フォトクロミックプラスチックレンズの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】十分なフォトクロミック性を有し、かつレンズとしての特性も満足し(第1の目的)、しかも表面硬度が高く耐磨耗性に優れたフォトクロミックプラスチックレンズ(第2の目的)の製造方法の提供。

【構成】第1の目的は、(a)、(b)、(c)及び(d)成分を主成分とする单量体混合物を過酸化物系重合開始剤を含まない重合条件下で重合することにより達成。(a)单官能メタクリル酸エステルおよび多官能メタクリル酸エステルから選ばれるメタクリル系单量体、(b)(メタ)アクリル酸および水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルから選ばれる親水性单量体、(c)多官能架橋性单量体、(d)有効量のフォトクロミック染料。第2の目的は、上で得られたプラクチックレンズをプラズマ処理し、(e)及び(f)成分を主成分とするコーティング組成物を塗布、硬化して硬化膜を形成する工程を更に含ませることにより達成。(e)シラノール基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物、(f)コロイド状シリカ。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の (a)、(b)、(c) 及び (d) 成分を主成分とする単量体混合物を過酸化物系重合開始剤を含まない重合条件下で重合することによりフォトクロミック性を有するプラスチックレンズを得る工程を含むことを特徴とするフォトクロミックプラスチックレンズの製造方法。

(a) 単官能メタクリル酸エステルおよび多官能メタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種のメタクリル系単量体、

(b) (メタ) アクリル酸および水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種の親水性単量体、

(c) 少なくとも 1 種の多官能架橋性単量体、

(d) 有効量のフォトクロミック染料。

【請求項 2】 前記プラスチックレンズをプラズマ処理し、次いで下記 (e) 及び (f) 成分を主成分とするコーティング組成物を塗布、硬化して硬化膜を形成する工程を更に含む請求項 1 に記載の方法。

(e) シラノール基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物、

(f) コロイド状シリカ。

【請求項 3】 プラスチックレンズが眼鏡レンズである、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフォトクロミックプラスチックレンズの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 短波長の光の照射により着色し、長波長の光の照射や加熱や暗所に放置すると消色するフォトクロミック性を利用したレンズは知られており、ハロゲン化銀を含むフォトクロミックガラスはサングラス材料として用いられている。

【0003】 一方、フォトクロミック性を有するプラスチックレンズを得るために、例えば眼鏡レンズ材料として良く知られているジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂基材に、フォトクロミック物質を含有させることが考えられるが、この場合、レンズ成形時に大量に使用される過酸化物系重合開始剤のため、フォトクロミック性が消滅もしくは著しく減退するためフォトクロミックレンズを得ることができないという問題点があった。

【0004】 そこで、特開昭 61-228402 号公報には、このジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂基材に、フォトクロミック染料含有樹脂溶液を塗布、加熱して、樹脂膜中のフォトクロミック染料を前記基材中に浸透または拡散させてからフォトクロミック染料欠乏樹脂膜を除去し、その後、硬化膜を施す方法が開示されており、また、特開昭 62-10604 号公報に

は、コーティング液にフォトクロミック染料を添加させておき、これをレンズに塗布してフォトクロミック染料含有硬化膜を形成する方法が開示されている。

【0005】 ところでブラックチックレンズは物性上、表面硬度が劣るという問題があり、その改良として、例えば、特開昭 61-166824 号公報には、アクリル系樹脂に有機ケイ素化合物の加水分解物とエポキシ樹脂化合物とエポキシ硬化剤とからなるポリオルガノシロキサン系コーティング組成物を塗布硬化することが開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述の特開昭 61-228402 号公報に開示された方法は、十分なフォトクロミック濃度を得るために基材の耐熱温度を超える高温での処理が必要であり、その結果、レンズ表面に荒れが生じたり、レンズ面が歪む等の問題があった。

【0007】 また、前述の特開昭 62-10604 号公報に開示された方法は、フォトクロミック染料のコーティング液中への溶解性に限界があり十分なフォトクロミック性が得られにくく、また仮にフォトクロミック染料の溶解量が増えたとしても、フォトクロミック染料含有硬化膜の物性が低下してしまうといった問題点があつた。

【0008】 更に、前述の特開昭 61-166824 号公報に開示されたポリオルガノシロキサン系硬化膜は物理的な洗浄や接触に対する耐磨耗性が十分でなく、表面硬度が不十分という問題点があつた。また、このポリオルガノシロキサン系硬化膜に一般的な耐磨耗性向上剤である金属コロイドを添加した場合、基材樹脂（特にアクリル系樹脂）との密着性が著しく低下するという問題点があつた。

【0009】 本発明は、上述の従来のフォトクロミックプラスチックレンズの製造方法の欠点を解消するためのものであり、その第 1 の目的は十分なフォトクロミック性を有し、かつレンズとしての特性も満足するフォトクロミックプラスチックレンズの製造方法を提供することにあり、その第 2 の目的は、十分なフォトクロミック性を有し、かつレンズとしての特性も満足し、しかも表面硬度が高く耐磨耗性に優れたフォトクロミックプラスチックレンズの製造方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 上記第 1 の目的は、下記の (a)、(b)、(c) 及び (d) 成分を主成分とする単量体混合物を過酸化物系重合開始剤を含まない重合条件下で重合することによりフォトクロミック性を有するプラスチックレンズを得る工程を含むことを特徴とするフォトクロミックプラスチックレンズの製造方法によって達成された。(a) 単官能メタクリル酸エステルおよび多官能メタクリル酸エステルから選ばれる少なくと

50

も1種のメタクリル系单量体、(b) (メタ) アクリル酸および水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種の親水性单量体、(c) 少なくとも1種の多官能架橋性单量体、(d) 有効量のフォトクロミック染料。

また上記第2の目的は、上で得られたプラクチックレンズをプラズマ処理し、次いで下記の(e)及び(f)成分を主成分とするコーティング組成物を塗布、硬化して硬化膜を形成する工程を更に含めることにより達成された。(e) シラノール基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物、(f) コロイド状シリカ。

【0011】以下、本発明を詳説する。本発明においては、上述の(a)、(b)、(c)及び(d)成分を主成分とする单量体混合物を過酸化物系重合開始剤を含まない重合条件下で重合することによりフォトクロミックプラスチックレンズを得る。

【0012】ここに過酸化物系重合開始剤を含まないことを条件にしたのは、後述のように、これが含まれると、(d)成分のフォトクロミック染料が分解してフォトクロミック性が消滅あるいは著しく減退するからである。

【0013】单量体として(a)成分のメタクリル系单量体を用いる理由は、得られるプラスチックレンズにアクリル系樹脂のもつ高い透明性と耐光性という優れた光学特性を実現させるためである。なお、この(a)成分のメタクリル系单量体としては、単官能メタクリル酸エステルおよび多官能メタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種が用いられる。単官能メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル等が挙げられ、また多官能メタクリル酸エステルとしては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ベンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセリントリメタクリレート等の多官能メタクリル酸エステル類、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能アクリル酸エステル類、ジビニルベンゼン等があげられる。(c)成分の好ましい含有量は全单量体混合物中の30~95重量%であり、更に好ましくは40~95重量%である。(a)成分の割合が全单量体混合物中の30重量%未満であるとアクリル系樹脂の特徴である透明性、耐光性、強度等が低下し、一方95重量%を超えると親水基を有する单量体である(b)成分の含有量が相対的に減るために硬化膜との密着性が弱くなる。

【0014】(b)成分としての親水性单量体としては、(メタ)アクリル酸および水酸基含有 (メタ)アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種が用いられ

る。なお本明細書において「(メタ)アクリル酸」とは「アクリル酸」と「メタクリル酸」の両者を意味する。これらの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシエチルエステル、アクリル酸又はメタクリル酸のクロロヒドロキシプロピルエステル等があげられる。(b)成分の好ましい含有量は全单量体混合物中の5~50重量%であり、更に好ましくは5~30重量%である。(b)成分の割合が全单量体混合物中の5重量%未満であると硬化膜との密着性の改善が弱くなり、一方50重量%を超えると吸水性が大きくなり樹脂表面の物性が不安定になり、荒れ、あばた等を生じやすくなる。又、賦型時の離型性や転写性が悪化したりする。

【0015】(c)成分としての多官能架橋性单量体は、官能基を2個以上有する架橋性单量体であり、その例としてはエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ベンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセリントリメタクリレート等の多官能メタクリル酸エステル類、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能アクリル酸エステル類、ジビニルベンゼン等があげられる。(c)成分の好ましい含有量はその種類によつて異なるが、おおむね全单量体混合物中の3~50重量%の範囲であり、エチレングリコールジメタクリレートを例にとれば3~30重量%が好ましい。(c)成分の割合が3重量%未満であると耐熱性が不十分となり、一方、50重量%を超えると耐衝撃性が低下したり、離型時に割れ、クラック等が生じやすくなり賦型が困難となるなどの問題点が発生し好ましくない。

【0016】(d)成分としてのフォトクロミック染料は、上述の单量体(a)、(b)及び(c)に可溶で、重合後もフォトクロミック性を維持できることが必要である。この様な染料としてはスピロビラン系、スピロオキサン系等の染料が用いられる。スピロビラン系染料としては、インドリノスピロベンゾピランのインドール及びベンゼン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等の各置換体、インドリノスピロナフトピランのインドール及びナフタリン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、エチレン、水酸基等の各置換体、インドリノスピロキノピランのインドール環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等の各置換体、インドリノスピロピリドピランのインドール環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等の各置換体等があげられる。また、ス

ビロオキサジン系の染料としてはインドリノスピロベンゾオキサジンのインドール及びベンゼン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等の各置換体、インドリノスピロナフトオキサジンのインドール及びナフタリン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等の各置換体、インドリノスピロフェナントロオキサジンのインドール環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等の各置換体、インドリノスピロキノリノオキサジンのインドール環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等の各置換体、ビペリジノスピロナフトオキサジンのビペリジン環及びナフタリン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等の各置換体等があげられる。これらのうちスピロオキサジン系の染料が耐光性の面で特に好ましく、有機ニッケル系安定剤を併用するとさらに効果的である。スピロオキサジン系染料の市販品として、ENI社製Photo-PNO、筑波科学研究所(株)製のSunmax(染料含有アクリル系単量体)などを挙げることができる。

【0017】(d)成分としてのフォトクロミック染料の好ましい含有量は、後述の実施例に示すようにフォトクロミック染料の種類によっても大きく異なるため一義的に規定することはできないが、目的とするフォトクロミックレンズの発消色が円滑に起るに有効な量、即ち、発色時の色濃度が高く、消色時の光線透過率が高くなるような量を選択する。

【0018】なお、単量体混合物中には本発明の効果を損なわない範囲で(a)、(b)、(c)成分と共に重合可能な他の単量体を加えることも可能である。これらの単量体としてはメタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタルリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンシル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、アクリル酸イソボルニル等のアクリル酸エステル類、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、プロムスチレン、p-クロルメチルスチレン等の核置換スチレンや $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等があげられる。

【0019】本発明のフォトクロミックプラスチックレンズの製造方法においては注型重合法を用いるのが好ましく、通常は熱硬化重合が採用される。すなわち、単量体混合物に適量の重合開始剤を加え、型に注入して加熱

重合する方法である。このときの重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレオニトリル)等のアゾ系開始剤が好適に使用できる。上述のようにベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、t-ブチルバーオキシー-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物系開始剤は、フォトクロミック染料の効果を減退または消失させるため、過酸化物系開始剤の使用は排除すべきである。開始剤は通常単量体総量の0.001~5重量%の範囲で使用することが好ましい。又、加熱温度は用いる開始剤により大きく異なるが、通常は20~80℃の範囲である。なお、強度の光照射による重合は、フォトクロミック性を減退させる場合があるので好ましくない。

【0020】また、本発明においては、必要に応じて熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、帯電防止剤、その他の染料等を単量体混合物中に添加することもできる。

【0021】本発明により得られたフォトクロミックプラスチックレンズは、単量体混合物を過酸化物系重合開始剤を含まない条件下に重合して得られたものであるため、単量体混合物中の(d)成分であるフォトクロミック染料が分解することなく、プラスチックレンズ中に残存している。従って紫外線の照射により着色し、紫外線の遮光により消色する、いわゆるフォトクロミック性を有し、サングラスなどに好ましく用いられる。

【0022】本発明によれば、上記のようにして得られたフォトクロミックプラスチックレンズをプラズマ処理し、更にコーティング組成物の塗布、硬化処理を行なうこともでき、これによりプラスチックレンズの表面硬度が向上し、耐磨耗性、耐擦傷性に優れたフォトクロミックプラスチックレンズを得ることができる。

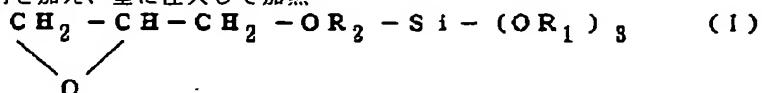
【0023】プラズマ処理は用いる装置の大きさ、形式、形状によりその条件も多少異なるが、本発明では通常空気、ヘリウム、アルゴン、水素、酸素、窒素などの非重合性気体0.01~1.0Torrの雰囲気下60秒以内で行われる。

【0024】プラズマ処理を終えたプラスチックレンズへのコーティング組成物の塗布、硬化処理は以下のようにして行われる。

【0025】コーティング組成物は、シラノール基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物とコロイド状シリカを同時に含むことが必要である。シラノール基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物としては、一般式

【0026】

【化1】



【0027】(式中R<sub>1</sub>は炭素数1～4のアルキル基であり、R<sub>2</sub>は炭素数1～4のアルキレン基である)で表わされる3官能有機ケイ素化合物の加水分解物が好ましい。3官能有機ケイ素化合物としては、式中のR<sub>1</sub>がメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、R<sub>2</sub>がメチレン基、エチレン基、プロピレン基又はブチレン基であるものが特に好ましい。

【0028】一方、コロイド状シリカとしては有機ケイ素化合物の加水分解後になるべく余分な水を残さないようにするため、高濃度の水分散コロイド状シリカ(例えばSiO<sub>2</sub>、固形分40%以上のもの)が好ましく用いられる。粒子径は5～30mμぐらいのものがよい。特に本発明で用いるコーティング組成物はコロイド状シリカを高濃度で含むときにその有用性を発揮する。その意味からコーティング組成物中のコロイド状シリカの量はコロイド状シリカと有機ケイ素化合物の全量を基準にして75mol%(SiO<sub>2</sub>、換算)以上に設定することが好ましい。硬化剤は特に限定されないが、アセチルアセトン金属錯化合物は有効であり、そのうちでもアセチルアセトンのアルミニウム錯化合物が特に効果的に使用できる。その添加量はコロイド状シリカと有機ケイ素化合物の加水分解物とを硬化するに足る量、例えば、コロイド状シリカ(SiO<sub>2</sub>、換算)と有機ケイ素化合物の加水分解物の合計1molに対して1～10gである。

【0029】(I)式の有機ケイ素化合物の加水分解には有機酸が用いられる。これには酢酸、辛酸、プロピオノン酸等があげられるがコーティング組成物の安定性から酢酸を用いるのが好ましい。有機酸の添加量はコロイド状シリカと有機ケイ素化合物の全量1molに対して5～30gであるのが好ましい。これより少ないとコーティング組成物のゲル化を生じやすくなり、これより多くなると臭気が強くなり作業性が悪化する。

【0030】更に加水分解を均一に、しかもその度合を適度に調節するために、適当な溶媒をコーティング組成物中に加えることが好ましい。このような溶媒としてはメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類が好ましく、イソプロピルアルコール、ブタノール等と組み合わせると更に好ましい。セロソルブの割合は全溶媒量の3重量%以上であるのが好ましく、特に好ましくは10重量%以上である。特にコロイド状シリカの割合が多い場合、溶媒中のセロソルブの割合が全溶媒量の3重量%未満ではコーティング組成物の調製中にゲル化を生じコーティング組成物とすることが困難になる。

【0031】本発明で用いるコーティング組成物には塗膜の平滑性を向上させる目的でシリコーン系界面活性剤を添加することもできる。更に耐光性の向上、あるいは塗膜の劣化防止の目的で紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加することも可能である。コーティング組成物はディッピング法、スピンドルコート法、ロールコート法、スプレー

一法等によりレンズ基材に塗布することができる。塗布されたコーティング組成物の硬化は加熱処理することによって行なわれ、加熱温度は40～150℃が好ましく、特に好ましくは80～130℃である。加熱時間は1～4時間が好ましい。

#### 【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく述べる。なお、実施例及び比較例中の物性評価の方法は以下の通りである。

10 【0033】(a) フォトクロミック性  
高圧水銀灯による紫外線照射時及び遮光時のレンズの透過率変化の応答性により判定した。

#### 【0034】(b) 表面硬度

スチールウール#0000で付加荷重1000gで表面を50回(往復)摩擦して傷の付きにくさを以下の基準で判定した。

A:ほとんど傷がつかない。

B:極くわずかに傷がつく。

C:少し傷がつく。

D:多く傷がつく。

#### 【0035】(c) 密着性

硬化膜表面を1mm間隔のゴバン目(10×10個)にカットし、セロハン粘着テープ(ニチバン(株)製No.405)を強くはりつけ、90度方向に急激にはがして残ったゴバン目の数を調べた。

#### 【0036】(d) 外観

肉眼目視により透明性、着色状態、表面状態等を調べた。

【0037】また実施例2～20及び比較例1で用いた30コーティング組成物の調製は以下のようにして行なった。

(i) SiO<sub>2</sub>: 濃度40%のコロイド状シリカ(スノーテックス-40、水分散シリカ、日産化学(株)製)240重量部に0.5N塩酸2.0重量部、酢酸2.0重量部を加えた液を35℃にして攪拌しながらヤーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン(3官能有機ケイ素化合物)9.5重量部を滴下し室温にて8時間攪拌しその後16時間放置した。この加水分解溶液320重量部にメチルセロソルブ8.0重量部、イソプロピルアルコール1

40 2.0重量部、ブチルアルコール4.0重量部、アルミニウムアセチルアセトン1.4重量部、シリコーン系界面活性剤0.2重量部、紫外線吸収剤0.1重量部を加えて8時間攪拌後室温にて24時間熟成させコーティング組成物を得た。これをコーティング組成物(A)とする。このときコーティング組成物中のコロイド状シリカの量はコロイド状シリカとヤーグリシドキシプロピルトリメトキシシランの合計量を基準にして80mol%(SiO<sub>2</sub>、固形分換算値)であった。

【0038】(ii) ヤーグリシドキシプロピルトリメトキシシランの量を6.7重量部とした以外はコーティング

組成物 (A) の調製と同様にしてコーティング組成物 (B) を得た。このときのコーティング組成物中のコロイド状シリカの量はコロイド状シリカとマーグリシドキシプロピルトリメトキシシランの合計量を基準にして 8.5 mol % (SiO<sub>2</sub> 固形分換算値) であった。

【0039】(iii) コロイド状シリカに代えてイオン交換水 120 重量部を用いた以外はコーティング組成物 (A) の調製と同様にしてコーティング組成物 (C) を得た。

【実施例 1】メタクリル酸メチル 70 重量部にメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 10 重量部、エチレングリコールジメタクリレート 20 重量部、スピロオキサン系フォトクロミック染料として ENI 社製 Photo. P NO. 0.01 重量部、ラジカル重合開始剤としてアソビス系の和光純薬工業（株）製化成品 V-70 0.06 重量部、紫外線吸収剤としてチバガイギー（社）製チヌビン P 0.05 重量部、離型剤として信越化学（株）製信越シリコーン KF 353 A 0.02 重量部を加え混合溶解した。この調合液を 2 枚のガラスモールド及びプラスチック製のガスケットからなる型に注入し、これを熱風循環式加熱炉に入れて 37 ℃で 8 時間加熱し、その後 8 時間かけて 90 ℃まで昇温し、そのまま 2 時間加熱して重合を行なった。型をはずして得られた重合体は直径 7.5 mm、厚さ 2.0 mm、度数 0.00 ジオプターの透明性の高いレンズであった。これを更に 120 ℃で 2 時間加熱してアニーリングを行なった。

【0040】得られたプラスチックレンズは紫外線照射によって着色し、紫外線遮光によって消色するフォトクロミック性を有していた。図 1 は高圧水銀灯による紫外

線照射時及び遮光時のこのレンズの 554 nm での透過率変化の応答性を示したものである。このときの温度は 20 ℃であり、レンズ面の紫外線強度はウシオ電気（株）製積算光量計 U I T - 102（受光器 U V D 365 P D）で測定したところ 1.2 mW であった。

【0041】【実施例 2】実施例 1 で得られたフォトクロミックプラスチックレンズにヤマト科学（株）製 P R - 501 A を用いて窒素 0.6 Torr 雰囲気下に 1 秒間プラズマ処理を行なった。続いてコーティング組成物

10 (A) をディッピング法（引き上げ速度 2.0 cm/分）にて塗布し、これを 120 ℃で 90 分間加熱硬化させた。こうして得られ硬膜付きレンズの評価結果は表 1 のごとく表面硬度、密着性、外観が優れたものであった。またこの硬膜付きレンズは実施例 1 のレンズと同等のフォトクロミック性を有しており、紫外線照射時及び遮光時のこのレンズの 554 nm での透過率変化の応答性は実施例 1 と同等であった。従って眼鏡用フォトクロミックレンズとして好適に使用できるものであった。

【0042】【実施例 3～10】プラズマ処理条件及び 20 コーティング組成物の種類を表 1 の様に変化させた以外は実施例 2 と同様にして硬膜付きレンズを作製し、同様に評価を行なった。結果は表 1 のごとく表面硬度、密着性、外観が優れたものであった。また、これらの硬膜付きレンズはフォトクロミック性を有しており、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。紫外線照射時及び遮光時のこのレンズの 554 nm での透過率変化の応答性は実施例 1 と同等であった。

【0043】

【表 1】

表 1

	プラズマ処理条件			コーティング 組成物 $\text{SiO}_2$ mol%	表面 硬度	密着性	外観
	気体	気圧	処理時間				
実施例2	窒素	0.6Torr	1秒	(A) 80%	A	100/100	良好
実施例3	窒素	0.8Torr	1秒	(A) 80%	A	100/100	良好
実施例4	窒素	0.6Torr	10秒	(A) 80%	A	100/100	良好
実施例5	窒素	0.6Torr	1秒	(B) 85%	A	100/100	良好
実施例6	酸素	0.6Torr	1秒	(A) 80%	A	100/100	良好
実施例7	酸素	0.6Torr	1秒	(B) 85%	A	100/100	良好
実施例8	アルゴン	0.6Torr	1秒	(A) 80%	A	100/100	良好
実施例9	空気	0.6Torr	1秒	(A) 80%	A	100/100	良好
実施例10	空気	0.6Torr	1秒	(B) 85%	A	100/100	良好

【0044】 [実施例11~18] 単量体混合物の組成を表2の様に変化させた以外は実施例1と同様にしてプラスチックレンズを得た後、実施例2と同様にしてプラズマ処理、コーティング処理を行なって硬化膜付きレンズを得た。得られた硬化膜付きレンズについて同様に評価を行なった。結果は表2のごとく表面硬度、密着性、外観が優れたものであった。また、これらの硬化膜付きレンズはフォトクロミック性を有しており、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。紫外線照射時

及び遮光時のこのレンズの554nmでの透過率変化の応答性は実施例1と同等であった。

【0045】 [比較例1] 表2に示すように(c)成分の架橋性単量体を用いなかった以外は実施例1と同様にしてプラスチックレンズを作製しようとしたがアニール時に変形し良好なレンズ形状とならなかった。

【0046】

【表2】

表 2

	基材樹脂組成(重量%)			表面硬度	密着性	外観
	(a) 成分	(b) 成分	(c) 成分			
実施例11	MMA 55	HEMA 25	EDMA 20	A	100/100	良好
実施例12	MMA 70	HEMA 20	EDMA 10	A	100/100	良好
実施例13	MMA 75	HEMA 20	EDMA 5	A	100/100	良好
実施例14	MMA 65	HEMA 15	EDMA 20	A	100/100	良好
実施例15	MMA 45	HEMA 15	4EDMA 40	A	100/100	良好
実施例16	MMA 65	HEA 15	EDMA 20	A	100/100	良好
実施例17	MMA 65	HPMA 15	EDMA 20	A	100/100	良好
実施例18	MMA 65	CHPMA 15	EDMA 20	A	100/100	良好
比較例 1	MMA 85	HEMA 15	EDMA 0	アニール時に変形		

MMA : メタクリル酸メチル

HEMA : メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル

EDMA : エチレングリコールジメタクリレート

4EDMA : テトラエチレングリコールジメタクリレート

HEA : アクリル酸-2-ヒドロキシエチル

HPMA : メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル

CHPMA : メタクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル

【0047】 [実施例19] メタクリル酸メチル70重量部にメタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル20重量部、エチレングリコールジメタクリレート10重量部、フォトクロミック染料として5-クロロインドリノスピロナフトオキサン1.0重量部、ラジカル重合開始剤としてアゾビス系の和光純薬工業(株)製化成品V-70.0.06重量部、離型剤として信越化学(株)製信越シリコーンKF353A 0.03重量部を加え混合溶解した。この調合液を用いて実施例1と同様にして重合を行ない、表面硬化膜を付与して透明性の高いレンズを得た。こうして得られたレンズは表面硬度A、密着性100/100と優れたものであった。又、このレンズはフォトクロミック性を有しており、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。図2は高圧水銀灯による紫外線照射時及び遮光時のこのレンズの610nmでの透過率変化の応答性を示したものである。このときの温度は21℃であり、レンズ面の紫外線強度をウシオ電気(株)製積算光量計UIT-102(受光器UV D365PD)で測定したところ1.2mWであった。

【0048】 [実施例20] メタクリル酸メチル40重量部にメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル14重量部、エチレングリコールジメタクリレート6重量部、スピロオキサン系フォトクロミック染料含有アクリル系单量体Sunmax40重量部(筑波科学研究所(株)製)、ラジカル重合開始剤としてアゾビス系の和光純薬工業(株)製化成品V-70.0.20重量部、離型剤として信越化学(株)製信越シリコーンKF353A 0.03重量部を加え混合溶解した。この調合液を用いて実施例1と同様にして重合を行ない、表面硬化膜を付与して透明性の高いレンズを得た。こうして得られたレンズは表面硬度A、密着性100/100と優れたものであった。又、このレンズはフォトクロミック性を有しており、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。図3は高圧水銀灯による紫外線照射時及び遮光時のこのレンズの610nmでの透過率変化の応答性を示したものである。このときの温度は24℃であり、レンズ面の紫外線強度をウシオ電気(株)製積算光量計UIT-102(受光器UV D365PD)で測定したところ

1. 2mmであった。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば十分なフォトクロミック性を有するアクリル系プラスチックレンズを得ることができる。また得られたフォトクロミックプラスチックレンズに所望により極めて高硬度で密着性に優れた良好な硬化膜を形成することができる。本発明によって得られたフォトクロミックプラスチックレンズは、眼鏡用レンズとして極めて有用なものである。

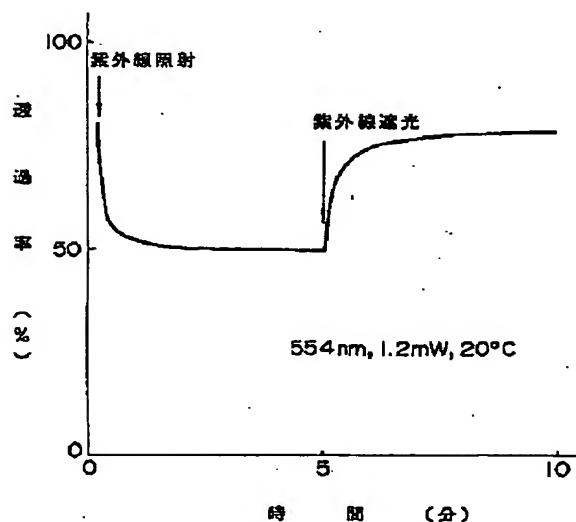
【図面の簡単な説明】

【図1】は実施例1のプラスチックレンズの紫外線照射時及び遮光時の554nmでの透過率変化の応答性を示すグラフ、

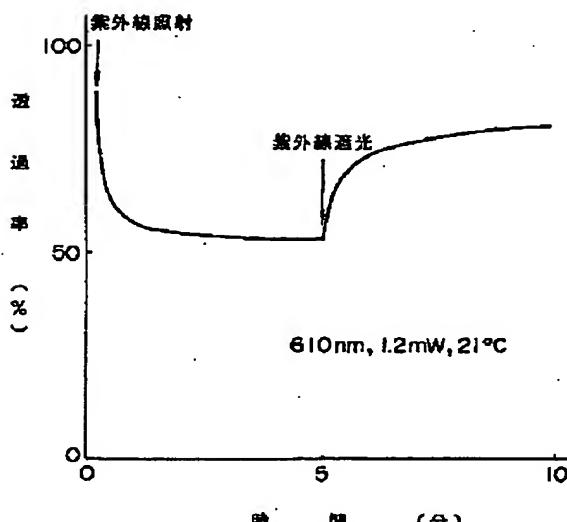
【図2】は実施例19のプラスチックレンズの紫外線照射時及び遮光時の610nmでの透過率変化の応答性を示すグラフ、

【図3】は実施例20のプラスチックレンズの紫外線照射時及び遮光時の610nmでの透過率変化の応答性を示すグラフ。

【図1】



【図2】



【図3】

